

# METHOD FOR MANUFACTURING LOW RESISTIVITY P-TYPE ZINC OXIDE THIN FILM

Patent number: JP2002105625

Publication date: 2002-04-10

Inventor: YOSHIDA AKIRA; KIN KISHUN; WAKAHARA AKIHIRO

Applicant: JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

Classification:

- international: C23C14/08; C23C14/34; H01L33/00

- european:

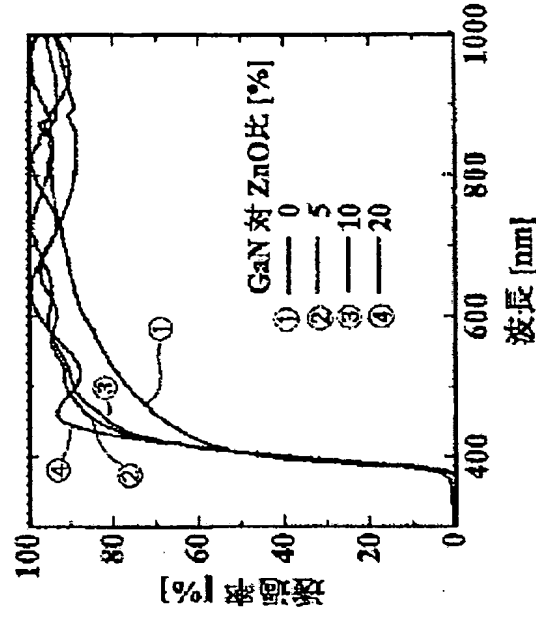
Application number: JP20000294159 20000927

Priority number(s):

# Abstract of JP2002105625

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing p-type zinc oxide thin film of which a function as a semiconductor having light transmissivity and electric conductivity can be expected.

**SOLUTION:** In depositing the p-type zinc oxide thin film, a ZnO target and a GaN target as a dopant source are used to dope a ZnO thin film with Ga and N independently and simultaneously or with GaN. It is preferable to use a sputtering method as a thin film deposition method.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105625

(P2002-105625A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	C 4 K 0 2 9
	14/34		A 5 F 0 4 1
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	A 5 F 0 5 1
// H 0 1 L 31/04		31/04	E

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-294159 (P2000-294159)

(22) 出願日 平成12年9月27日 (2000. 9. 27)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年3月28日～3月31日 社団法人応用物理学会主催の「2000年 (平成12年) 春季第47回応用物理学関係連合講演会」において文書をもって発表

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 吉田 明

愛知県名古屋市中天白区島田2-301島田橋住宅2棟403号

(72) 発明者 金 熙溶

愛知県豊橋市北山町東浦2-1高師住宅4-401

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

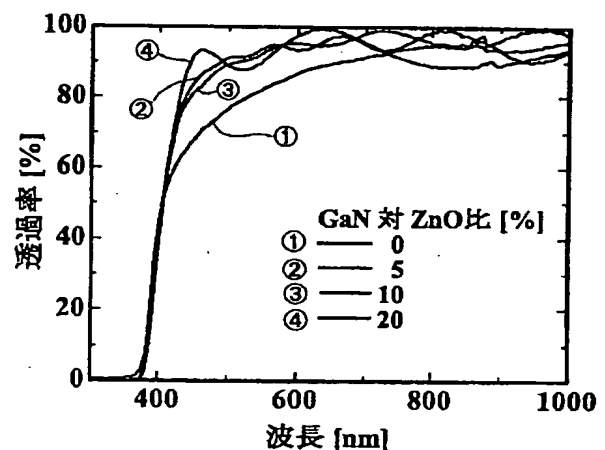
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低抵抗 p 型酸化亜鉛薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低抵抗 p 型酸化亜鉛薄膜を得る。

【構成】 p 型酸化亜鉛薄膜を形成する際に、ZnOターゲットと不純物ドーピング物質としてGaNターゲットを用いることによりZnO薄膜にGaとNを別々に同時ドーピングするか、またはGaNをドーピングする。薄膜を形成する方法はスパッタリング法が好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型酸化亜鉛薄膜を形成する際に、ターゲットと不純物ドーピング物質としてGa<sub>2</sub>Nターゲットを用いることによりZnO薄膜にGaとNを別々に同時ドーピングするか、またはGa<sub>2</sub>Nをドーピングすることを特徴とする低抵抗p型酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項2】 薄膜を形成する方法がスパッタリング法であることを特徴とする請求項1記載の低抵抗p型酸化亜鉛薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光透過性と導電性をもつ半導体として期待が大きいp型酸化亜鉛（以下、適宜「ZnO」と記載する。）薄膜を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化亜鉛は、半導性、光導電性あるいは圧電性を有し、かつ可視光領域で本質的に透明な物質である。この酸化亜鉛薄膜は、通常、スパッタリングや化学気相堆積（CVD）法によって得られ、n型不純物ドーピングによる低抵抗化の方法が工夫されている（例えば、特開平7-106615号公報、特開平7-288049号公報、特開平8-50815号公報）。しかし、低抵抗で、かつp型のZnO単結晶薄膜の育成は、自己補償効果やp型ドーパントの小さな溶解度のために不可能であった。

【0003】ところが、最近、レーザーアブレーション法において、ZnO薄膜中へアクセプターとドナーを同時にドーピングする同時ドーピング法によりp型導電性が報告された（Tetsuya Yamamoto and Hiroshi Yoshida; J. Appl. Phys. Vol. 38 L166-L169(1999)、M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai; J. Appl. Phys. Vol. 38 L1205-L1207(1999)）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ZnOは、室温での紫外光レーザー発振の報告（川崎雅史、大友 明：固体物理、33巻、59頁、1998年）等により、発光材料として注目を集めている。しかし、ZnOはp型導電性のものがないという問題があった。従来、高周波を使ったスパッタリング法を用い、Ga源とN源を別々の原料源からドーピングする個別ドーピングではn型ZnO薄膜はできてp型ZnO薄膜はできなかった。

【0005】この解決策として、レーザーアブレーション法を用いてGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とN<sub>2</sub>Oを個別にドーピングしてp型ZnO膜を作成する方法が、上記のとおり、最近開発されたが、元来、アブレーション法は、大面積化が難しく、コスト高となり、大量生産に向いていない。また、得られたZnO薄膜は高抵抗であるという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決する手段として、本発明者らは、新たな方法を見いだした。すなわち、本発明は、ZnOターゲットを用いてp型ZnO薄膜を形成する際に、不純物ドーピング物質としてGa<sub>2</sub>Nターゲットを用いることによりZnO薄膜にGaとNを別々に同時ドーピングするか、またはGa<sub>2</sub>Nをドーピングすることを特徴とする低抵抗p型ZnO薄膜の製造方法である。

【0007】本発明の製造方法で作製したZnO薄膜は、GaがNと結合したGa<sub>2</sub>Nをターゲットとして用いることによって、GaがNと結合した形でZnO薄膜中に取り込まれ、低抵抗のp型ZnO薄膜が得られる。このZnO薄膜には、IIIB族に属する元素とVB族に属する元素が結合した化合物をドーピングしてもよい。IIIB族の元素としては、B、Al、Ga、In等が挙げられ、VB族の元素としては、N、P、As、Sb等が挙げられる。

【0008】ZnO薄膜を形成する方法としては、スパッタリング法が好ましいが、分子線エピタキシー（MBE）法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、化学気相成長法など、任意の公知の薄膜形成法を用いることができる。基板としては、Si、SiC、サファイア、Ga<sub>2</sub>N、NdGaO<sub>3</sub>、LiGaO<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、LSAT等の結晶基板およびガラス等のアモルファス基板を用いることができる。

【0009】Ga<sub>2</sub>Nターゲットは、GaがNと結合したGa<sub>2</sub>Nを添加したZnOターゲットとして使用できる。この場合、Ga<sub>2</sub>Nターゲットは、例えば、下記の方法で製作できる。a) ZnO粉末とGa<sub>2</sub>N粉末を良く混合した後、プレスしてGa<sub>2</sub>Nを混合したZnOターゲットを製作する。b) 上記a)のターゲットを焼結し、Ga<sub>2</sub>NとZnOの焼結ターゲットを製作する。

【0010】また、Ga<sub>2</sub>NターゲットをZnOターゲットと別に配置して用いる。この場合、Ga<sub>2</sub>Nターゲットは、例えば、下記のように用いる。a) ZnOターゲット上に小片状のGa<sub>2</sub>Nターゲットを配置する。b) ZnOターゲットとGa<sub>2</sub>Nターゲットを並べて配置する。Ga<sub>2</sub>Nターゲットとしては、Ga<sub>2</sub>N粉末、Ga<sub>2</sub>N薄膜、またはGa<sub>2</sub>N焼結体等、Ga<sub>2</sub>N化合物すべてが適用可能であり、Ga<sub>2</sub>Nの作製方法は、特に限定されない。

【0011】ドーピングするGa<sub>2</sub>Nの添加量は、ZnOターゲットとの面積比により変化させることができる。Ga<sub>2</sub>NとZnOを同時に蒸発またはスパッタリングするか、ZnOターゲットとGa<sub>2</sub>Nターゲットを交互に用いて蒸発またはスパッタリングしてもよい。

【0012】GaとNを独立に用いた場合、GaとOの結合エネルギーは68kcal/mol、ZnとOの結合エネルギーは68kcal/mol、GaとNの結合エネルギーは260kcal/mol、ZnとNの結合エネルギーは不明であるが、窒素中でのZnOターゲットのスパッタリングによっても得られた薄膜は、ZnOであることから、その結

合エネルギーは非常に小さいと考えられる。

【0013】したがって、ドナーとしてのGaとアクセプタとしてのNが結合したGa<sub>2</sub>Nを用いることにより、N-Ga-N結合を作りやすく容易にZnO結晶中にNを取り込むことができる。前記のとおりGaとNの結合エネルギーは非常に高いので、スパッタリングのパワーを変えることにより、GaとNを別々に同時ドーピングする方法とGa<sub>2</sub>Nをドーピングする方法を制御することができる。これにより高濃度のアクセプタドーピングが可能となる。さらに、高濃度に取り込まれたアクセプタによりホールバンドが形成され、これによりp型化が実現できる。p型実現に必要なアクセプタ濃度は、約 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、さらに $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上あるのが望ましい。

【0014】本発明の方法によるZnO薄膜の作製は、応用面や生産性を考えた場合、スパッタリング法は大量に生産できることから、スパッタリング法が好ましい。スパッタリング法を用いる場合、スパッタリング雰囲気中に酸素を添加する。一般に、ZnO薄膜中では、ZnとOの組成が化学量論的組成の1:1からずれることがあり、高温での薄膜作製では、酸素欠損が生じやすい。この酸素欠損は、ドナーとして働くために、低抵抗p型ZnO実現のためにはできる限り酸素欠損の濃度を下げる必要がある。スパッタリング雰囲気中に酸素を添加することにより酸素欠損の発生を抑制できる。スパッタリング中の雰囲気ガスへの酸素添加量は、薄膜の堆積温度における酸素欠損の発生をキャンセルできるだけの量を入れる必要がある。したがって、酸素添加量は、薄膜の堆積温度に応じて制御するのが望ましい。

【0015】本発明の方法で得られる低抵抗p型ZnO薄膜を、既に実現されている低抵抗のn型ZnOと組み合わせることにより、紫外光領域での光エレクトロニクス材料として、発光ダイオード、レーザへの応用は広がる。さらには、光電変換デバイス（太陽電池）、可視光域で透明な薄膜トランジスタ（TFET）へとその応用が広がる。

【0016】

【実施例】実施例1

日電アネルバSPF-210SRF高周波スパッタリング装置を用い、径40mm、厚さ1mmのZnO焼結ターゲット上に高純度Ga<sub>2</sub>N粉末をコールドプレスした径2mm、厚み0.1~0.5mmの小片状のGa<sub>2</sub>Nターゲット80個を重ねて置いた。O<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の混合気体中にて、基板としてコーニング7059ガラスを用いた。RF電力150W、周波数13.56MHz、圧力40mTorr、

基板温度200℃、電極間距離50mm、成膜時間120分とした。Ga<sub>2</sub>Nターゲットの面積をZnOターゲットの面積に対して、20%としてGa<sub>2</sub>Nの添加量を調整した。酸素分圧比は、 $O_2 / (O_2 + N_2) = 60\%$ とした。

【0017】実施例2

小片状のGa<sub>2</sub>Nターゲットを40個重ねてGa<sub>2</sub>Nターゲットの面積をZnOターゲットの面積に対して、10%とした以外は、実施例1と同じ条件でスパッタリングした。

【0018】比較例1

Ga<sub>2</sub>Nターゲットを用いない以外は、実施例1と同じ条件でスパッタリングした。

【0019】比較例2

小片状のGa<sub>2</sub>Nターゲットを20個重ねてGa<sub>2</sub>Nターゲットの面積をZnOターゲットの面積に対して、5%とした以外は、実施例1と同じ条件でスパッタリングした。

【0020】図1は、実施例1、2、比較例1、2によって作製したZnO薄膜の紫外可視分光高度計による光透過率を示す透過スペクトルである。Ga<sub>2</sub>Nを添加してもZnO薄膜は高い紫外可視光透過率を保っていることが分かる。また、Ga<sub>2</sub>Nを添加しても、吸収端特性に変化は少ない。

【0021】図2は、実施例1によって作製したZnO薄膜のX線回折結果を示す。図1および図2により、赤外-可視光領域にて85%以上の紫外可視光透過率をもつ(0002)配向のZnO薄膜ができたことが分かる。

【0022】図3は、実施例1、2および比較例1、2のGa<sub>2</sub>NターゲットとZnOターゲットの面積比とZnO薄膜の結晶性の関係を示す。左側縦軸は、規格化X線回折強度を示し、右側縦軸は、(0002)回折半値幅を示す。図3から、Ga<sub>2</sub>N添加量が過度に多くなるとZnO薄膜の結晶性が低下することが分かる。図4は、実施例2のZnO薄膜のバンドギャップを示す。ZnOは直接遷移型半導体であり、バンドギャップは3.35eVである。Ga<sub>2</sub>Nを添加することで、バンドギャップが3.35eVから3.25eVの長波長側にシフトしていることが分かる。表1は、実施例1、2および比較例1、2によって作製したZnO薄膜の電気的特性を示す。Ga<sub>2</sub>N無添加の場合には抵抗が高く測定できなかった。

【0023】

【表1】

	GaN/ZnO ターゲット 面積比 (%)	抵抗率 $\Omega \text{ cm}$	キャリア濃度 $\text{cm}^{-3}$	移動度 $\text{cm}^2 / \text{Vs}$	伝導型
実施例1	20	100.2	$6 \times 10^{15}$	11.2	p
実施例2	10	37.6	$9 \times 10^{15}$	18.5	p
比較例1	5	93.1	$4 \times 10^{15}$	32.2	n
比較例2	0	—	—	—	—

【0024】表1より、GaNをGaNターゲットとZnOターゲットの面積比で5%の添加量のときは、n型伝導性を示したが、10%以上の添加量で添加することによりp型ZnO薄膜が実現できたことが分かる。実施例1の場合、得られたZnO薄膜のX線光電子スペクトル(XPS)によってGa濃度は約5%であることが分かった。

【0025】表1に示すGaN添加量10%の実施例2の場合に得られたZnO薄膜のVan der Pauwによる電気特性の測定において、移動度 $18.5 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 、キャリア密度 $9.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 $37.6 \Omega \text{ cm}$ のp型ZnO薄膜ができたことが分かった。このことから、同時ドーピング法を用いたRFスパッタリング法によってp型ZnO薄膜の作成が可能であることが示された。

【0026】実施例3  
酸素分圧比を、 $\text{O}_2 / (\text{O}_2 + \text{N}_2) = 50\%$ とした以外

は、実施例1と同じ条件でスパッタリングした。

【0027】実施例4  
酸素分圧比を、 $\text{O}_2 / (\text{O}_2 + \text{N}_2) = 70\%$ とした以外は、実施例1と同じ条件でスパッタリングした。

【0028】比較例3  
酸素を無添加とした以外は、実施例1と同じ条件でスパッタリングした。

【0029】表2に、ZnO薄膜作製中の酸素分圧比と電気的特性の関係を示す。p型実現のためには、スパッタガス中の酸素添加量が或る程度以上必要であることを示している。したがって、低抵抗p型ZnO薄膜の実現には、基板温度などのスパッタリング条件に応じてGaN添加量と、スパッタガス中の酸素添加量の制御が条件として必要であることが分かる。

【0030】

【表2】

	抵抗率 $\Omega \text{ cm}$	キャリア濃度 $\text{cm}^{-3}$	移動度 $\text{cm}^2 / \text{Vs}$	伝導型
実施例3	29.65	$3.29 \times 10^{15}$	64.11	p
実施例4	29.81	$1.07 \times 10^{17}$	2.01	p
比較例3	0.91	$9.12 \times 10^{17}$	7.5	n

【0031】

【発明の効果】本発明の方法により、高濃度までp型ドーパントを安定にドーピングすることが可能となり、その結果、p型ZnO薄膜の製造が容易となるため、ZnO基板のPN接合太陽電池や、液晶にも応用が可能となり、可視光から紫外光領域にわたる光エレクトロニクス材料として高効率化や高性能化に貢献することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1、2、比較例1、2のZnO

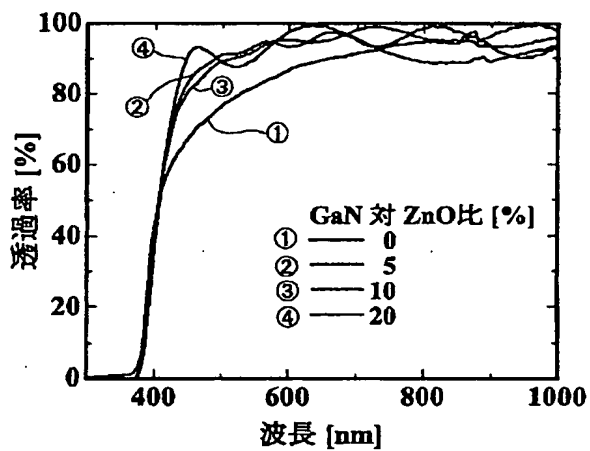
薄膜の紫外可視分光高度計による透過スペクトルを示すグラフである。

【図2】図2は、実施例1のZnO薄膜のX線回折結果を示すグラフである。

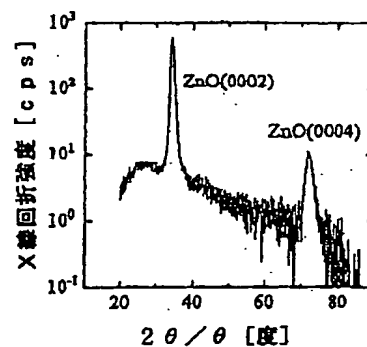
【図3】図3は、実施例1、2、比較例1、2のGaNターゲットとZnOターゲットの面積比とZnO薄膜の結晶性の関係を示すグラフである。

【図4】図4は、実施例2のZnO薄膜のバンドギャップを示すグラフである。

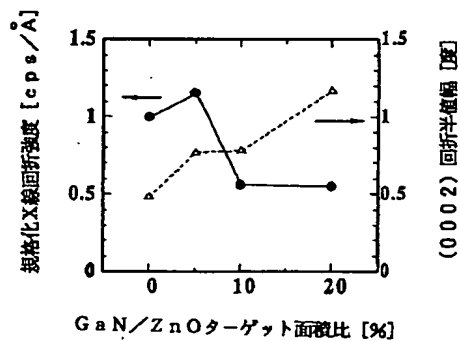
【図1】



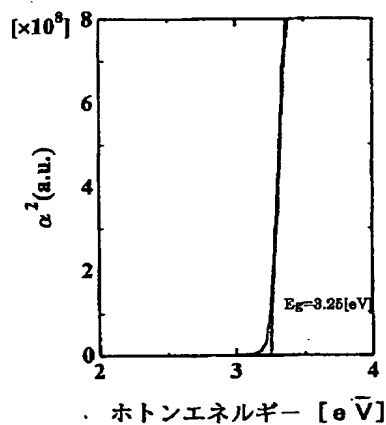
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 若原 昭浩  
愛知県豊橋市北山町東浦2-1 高師住宅7  
-302

Fターム(参考) 4K029 AA09 BA49 BC09 CA05 DC05  
DC09 DC15 DC35  
5F041 AA21 CA41 CA54 CA55 CA57  
CA67  
5F051 AA09 CA02 CB15 CB18 GA04